

江苏经济高速发展城市香樟树皮中的多溴联苯醚

史双昕, 曾良子, 周丽, 张利飞, 张焯, 董亮, 黄业茹*

(国家环境分析测试中心国家环境保护二噁英污染控制重点实验室, 北京 100029)

摘要: 2009 年 7 月在江苏省南部城市苏州, 南通和无锡采集了 40 组香樟树皮样品, 用加速溶剂萃取、气相色谱质谱法测定了样品中 8 种多溴联苯醚 (PBDEs)。结果表明, 所有样品中都检出了 PBDEs, \sum_8 PBDEs (BDE28、47、100、99、153、154、183、209) 平均含量为 835 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 脂重 (112 ~ 7 460 $\mu\text{g}/\text{kg}$)。BDE209 是最主要的同族体单体, 占 \sum_8 PBDEs 含量的 65.7% ~ 99.6%。香樟树皮中 PBDEs 来源主要为工业品十溴联苯醚。南通市工业园区树皮样品的 \sum_8 PBDEs 含量远远大于中心区, 说明南通市工业区 PBDEs 污染可能主要来自工业释放源。苏州市和无锡市工业园区和中心区样品中 \sum_8 PBDEs 含量没有明显差异, 可能原因是 PBDEs 通过大气传输在城市工业区和中心区相互交叉影响造成的。树皮中的五溴联苯醚同族体单体与工业品、大气及降尘中的丰度比例不完全一致, 这与树皮的吸附作用和 PBDEs 的脱溴降解有关。

关键词: 香樟树; 树皮; 多溴联苯醚; 城市; 江苏

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)09-2654-07

Polybrominated Diphenyl Ethers in Camphor Bark from Speedy Developing Urban in Jiangsu Province

SHI Shuang-xin, ZENG Liang-zi, ZHOU Li, ZHANG Li-fei, ZHANG Ting, DONG Liang, HUANG Ye-ru

(Dioxins Laboratory of the National Research Center for Environment Analysis and Measurement, National Research Center for Environmental Analysis and Measurements, Beijing 100029, China)

Abstract: Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) were measured in camphor bark samples from 40 locations in Suzhou, Nantong and Wuxi, Jiangsu Province. The samples were extracted by accelerated solvent extraction (ASE) and analyzed using gas chromatography/mass spectrometry (GC-MS). The 8 PBDEs were detected in all samples and the average concentrations of total PBDEs (BDE28, 47, 100, 99, 153, 154, 183, 209) was 835 $\mu\text{g}/\text{kg}$ lipid weight (ranged from 112 to 7 460 $\mu\text{g}/\text{kg}$ lipid weight). The BDE209 was the main homologues and accounted for 65.7% - 99.6% of \sum_8 PBDEs. The predominant commercial products source for PBDEs in bark was Deca-BDE commercial products. Concentration of \sum_8 PBDEs detected in central district of Nantong were significantly higher than those in industrial park, suggesting the discharge of industrial point source might be the main source of PBDEs in this city. No significant difference was found between the levels of \sum_8 PBDEs in camphor bark collected from Suzhou and Wuxi. It can be concluded that the two cities are contaminated interactionally by PBDEs through atmospheric dispersion. The homologue and congener profiles of penta-BDEs for camphor bark were not consistent with commercial products, atmosphere and dust soil, which related with adsorption effect of tree bark and degradation effect of PBDEs.

Key words: camphor; bark; polybrominated diphenyl ethers; urban; Jiangsu Province

多溴联苯醚 (polybrominated diphenyl ethers, PBDEs) 由于其优异的阻燃性能, 被广泛用于电子电器产品的塑料外壳、电路板和纺织品及建筑材料等高分子材料中^[1]。PBDEs 在环境中难降解, 滞留时间长, 具有强亲脂性和高毒性, 可沿食物链逐级放大并可对人类和高级生物造成危害^[1,2], 属于典型的持久性有机污染物 (POPs)。由于 PBDEs 是添加型阻燃剂, 在生产、使用以及废物处理的过程中通过挥发、渗出等方式释放到外界环境中^[3], 可以在大气中通过“蚱蜢跳效应”广域迁移, 造成 PBDEs 全球性污染^[4,5]。越来越多的研究表明 PBDEs 可以通

过呼吸或随机摄入尘土等途径进入人体, 对人体健康产生危害, 大气中的多溴联苯醚越来越引起人们的重视^[6-9]。

对于大气环境的这个动态复杂体系, 其中污染物的采集已成为目前制约获取 POPs 污染状况准确信息的关键环节。目前, 树皮作为被动采样平台在大气 POPs 检测中的应用越来越广泛^[10]。树皮能通过

收稿日期: 2010-10-11; 修订日期: 2010-11-29

基金项目: 国家重点基础研究发展规划 (973) 项目 (2009CB42160X)

作者简介: 史双昕 (1973 ~), 男, 硕士, 工程师, 主要研究方向为环境中持久性有机污染物, E-mail: shishuangxin2001@163.com

* 通讯联系人, E-mail: yrhuang@cneac.com

干、湿沉降及气体扩散等作用有效富集和累积以气态及颗粒态形式存在的大气污染物,因此,树皮中 POPs 的含量可以指示大气 POPs 污染状况^[11-14]。树皮的单位面积脂含量高,而且生命周期长,是大气 POPs 长期平均浓度的采样器,对于污染水平极低地区的大气监测尤其重要^[13,15]。树皮样品采集方便、经济,国内外很多研究充分证实了树皮指示 PBDEs 污染的可行性并得到应用^[16-19]。

城市和人类活动密集区是 PBDEs 污染较严重的区域,这类区域内 PBDEs 在空间上的分布特征和人群健康有着直接的关系。随着我国社会经济和城市化的高速发展,城市大气污染日益严重,区域性大气污染正成为人们关注的重点^[20,21]。江苏省南部的城市分布密集,大多属于新型工业化和接受先进制造业转移为特征的产业城市。这些城市聚集了大量国际知名的电子信息产品制造企业,电子信息产业是最重要的溴代阻燃剂使用行业之一,这很可能成为 PBDEs 的潜在污染源。随着这一地区城市化发展速度进一步加快,PBDEs 污染必将对该地区生态环境和人类健康带来影响。

香樟树是常年生乔木本植物,在苏南各城市中被广泛作为庭荫树、行道树、防护林及风景林加以栽种。成年香樟树皮呈黄褐色或灰褐色纵裂,树皮粗糙,质地均匀,是一种良好的大气污染指示性的植物。通过监测苏州、无锡和南通香樟树皮中 PBDEs 的浓度水平和空间分布等,揭示城市化进程对城市大气 PBDEs 污染的贡献和影响。

1 材料与方 法

1.1 样品采集与预处理

2009 年 7 月在苏州、南通和无锡共设置 40 个采样点,每个城市分别设 3 类采样区域,分别为背景区、中心区和工业园区,采样示意图见图 1~3。选取直径 > 20 cm 香樟树,调查确认该采样点樟树至少移植 5 a 以上,且表面清洁,无地衣、苔藓等附着生物。在高于地面 1.5~1.7 m 处,剥取 4 个不同方向的最外层表皮(3~5 mm 厚),采样点半径 20 m 范围内的 3~5 棵树皮混合为一个样品(>200 g)。将取下的树皮用铝箔包裹,装入密封不锈钢盒,冷藏运回实验室。

1.2 试剂材料与仪器

1.2.1 化学试剂

实验用丙酮、正己烷、二氯甲烷试剂均为农残级(TEDIA 公司,美国),无水硫酸钠(和光纯药株式

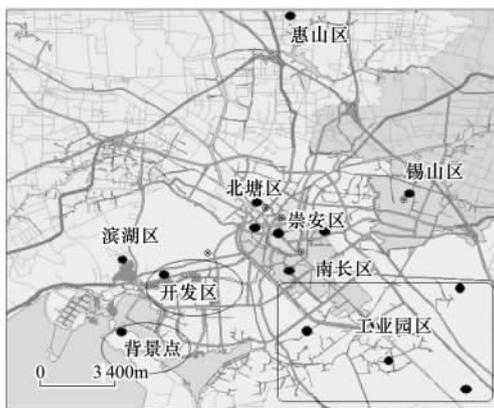


图 1 无锡香樟树皮采样点位

Fig. 1 Locations of camphor bark sample in Wuxi

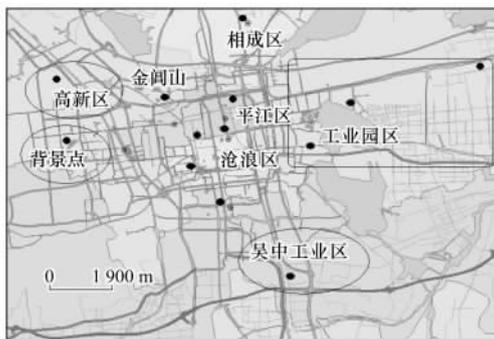


图 2 苏州香樟树皮采样点位

Fig. 2 Locations of camphor bark sample in Suzhou



图 3 南通香樟树皮采样点位

Fig. 3 Locations of camphor bark sample in Nantong

会社,日本),98%浓硫酸(北京化工厂,北京)。

高纯氮气:99.999%,用于加速溶剂萃取;高纯氦气:99.999%,用于 GC/MS 载气。

色谱标准物:8 种多溴联苯醚标准溶液(异辛

烷: 甲苯 = 8: 2 体积比); BDE28、47、100、99、154、153、183 (20 $\mu\text{g}/\text{mL}$) 和 BDE209 (200 $\mu\text{g}/\text{mL}$). (AccuStandard, Inc 公司, 美国); PCB209 (正己烷) 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (AccuStandard, Inc 公司, 美国).

碳标记同位素: ^{13}C -BDE28、47、100、99、153、154、183 (50 $\mu\text{g}/\text{mL}$), ^{13}C -BDE209 (50 $\mu\text{g}/\text{mL}$) (Cambridge Isotope Laboratories 公司, 美国).

弗罗里土柱 (12 mL 2 g): (Supelco 公司, 美国).

1.2.2 仪器

加速溶剂提取仪 (ASE-300 Dionex 公司, 美国); 配自动进样器气相色谱-质谱联用仪 (岛津公司 QP2010-plus GC/MS, 日本)、(Agilent 7890 / 5975C 安捷伦科技有限公司, 美国); 旋转蒸发仪 (RE111 Büchi 公司, 瑞士); 平行蒸发仪 (BV180 柴田公司, 日本).

1.3 样品处理

将采集的样品放入真空干燥器 48h 内干燥去水, 干燥后的样品破碎为 $<0.5\text{cm}^2$ 碎片, 将每个点位破碎后的树皮样品混合均匀, 测定树脂含量, 方法参见文献 [17].

1.3.1 萃取

将 20.00 g 树皮样品装入加速溶剂萃取仪的 100 mL 萃取池中, 加入 20 μL 包含 8 种同位素标记的 PBDEs 标液 (5 $\mu\text{g}/\text{mL}$) 后上机萃取. 所用溶剂体系: $V(\text{正己烷})/V(\text{丙酮}) = 1:1$; 萃取温度 100 $^{\circ}\text{C}$; 静态萃取时间为 10 min; 萃取压力为 1.034×10^7 Pa (1 500 psi); 萃取循环次数 2 次.

1.3.2 净化分离

萃取液经旋转蒸发仪浓缩至约 1 mL, 加入 10 mL 正己烷替换溶剂, 经无水硫酸钠脱水后转移至分液漏斗. 用适量的浓硫酸分多次净化, 直至正己烷相为无色透明. 转移有机相, 再用 10 mL 正己烷萃取浓硫酸相, 合并正己烷相, 加入适量的 3% NaHCO_3 水溶液将无机相调制中性, 分离有机相过无水硫酸钠后浓缩至 1 mL. 依次用 10 mL 正己烷: 二氯甲烷 (1:1 体积比) 和 20 mL 正己烷活化弗罗里土柱. 将样品浓缩液完全转移至净化柱, 用 15 mL 正己烷: 二氯甲烷 (1:1 体积比) 淋洗, 洗脱液浓缩并替换为正己烷后, 使用平行蒸发仪继续浓缩至低于 1 mL, 转移至进样瓶中, 加入碳标记 PBDEs 和 PCB209 作为进样内标, 定容至 1 mL 进行 GC-MS 和 GC-NCI-MS 测定.

1.4 GC/MS 分析

(1) BDE28、47、100、99、153、154、183 仪器

分析条件 (电子轰击源 Agilent 7890 / 5975C)

色谱柱: DB-530 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm df; 进样口温度: 270 $^{\circ}\text{C}$; 色谱/质谱接口温度: 270 $^{\circ}\text{C}$; 离子源温度: 230 $^{\circ}\text{C}$; 进样方式: 不分流进样; 程序升温条件: 60 $^{\circ}\text{C}$ (保持 1 min), 以 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 240 $^{\circ}\text{C}$, 再以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 320 $^{\circ}\text{C}$, 保持 5 min.

(2) BDE209 仪器分析条件 (负化学离子源 QP2010-plus)

色谱柱: ZB-5HT 15 m \times 0.25 mm \times 0.1 μm df; 进样口温度: 270 $^{\circ}\text{C}$; 色谱/质谱接口温度: 280 $^{\circ}\text{C}$; 离子源温度: 260 $^{\circ}\text{C}$; 进样方式: 高压不分流进样, 180 kPa (1 min); 程序升温条件: 100 $^{\circ}\text{C}$ (保持 1 min), 以 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 220 $^{\circ}\text{C}$, 再以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 320 $^{\circ}\text{C}$, 保持 5 min.

1.5 质量控制及保证

样品在萃取前添加同位素标记的 8 种 PBDEs 标准溶液, 当同位素标记的 PBDEs 标样的回收率在 50% ~ 150% 之间时, 使用同位素标样作为内标定量相应的自然态的 PBDEs. 方法空白显示除 BDE209 外, 其它化合物未检出, BDE209 的方法空白值平均为 1.86 $\mu\text{g}/\text{kg}$. 使用北京密云云蒙山森林公园松树皮作为清洁基体, 基体加标实验结果显示, 8 种 PBDEs 的回收率在 78.2% ~ 178% 之间. 平行样及加标平行样的相对偏差 20% 以内. 7 种 PBDEs (除 BDE209 外) 方法检出限为 0.05 ~ 0.09 $\mu\text{g}/\text{kg}$, BDE209 的方法检出限为 1.99 $\mu\text{g}/\text{kg}$.

2 结果与讨论

2.1 含量水平

3 个城市 40 个样品的 8 种 PBDEs 全部检出, 其中 BDE28、47、99、209 的检出率都为 100%, 其它各单体的检出率也都大于 73.3%. 树皮样品中 \sum_8 PBDEs 平均含量 (以脂重计) 为 835 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 含量范围 112 ~ 7 460 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 具体含量见表 1. 在检测出的 8 种 PBDEs 各单体中, BDE209 所占的比例为 65.7% ~ 99.6%, 是样品中的主要成分. 另外, BDE183 是低溴 PBDEs 中丰度最高的同族体, 占 45.5%. 其它依次为 BDE47 (22.7%)、BDE154 (11.1%)、BDE99 (6.05%)、BDE153 (5.79%)、BDE28 (5.62%)、BDE99 (6.05%) 和 BDE100 (3.20%).

树皮作为大气被动采样平台, 吸附 PBDEs 的多少可以反映大气中 PBDEs 的污染程度. 苏州、南通和无锡樟树皮中主要 PBDEs 单体是 BDE209, 因此

表 1 苏州、无锡、南通香樟树皮中 \sum_8 PBDEs 的含量水平¹⁾/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ Table 1 Summary of \sum_8 PBDEs concentrations in camphor bark samples from Suzhou, Nantong and Wuxi/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$

种类	苏州			南通			无锡		
	检出率/%	平均值	含量范围	检出率/%	平均值	含量范围	检出率/%	平均值	含量范围
BDE28	100	2.01	0.216 ~ 6.03	100	3.86	0.122 ~ 25.9	100	2.20	0.111 ~ 7.64
BDE 47	100	6.42	0.442 ~ 19.2	100	23.6	0.331 ~ 177	100	4.60	0.233 ~ 20.1
BDE 100	93.3	1.90	ND ~ 5.90	100	2.50	0.127 ~ 9.13	100	1.04	0.099 ~ 4.40
BDE 99	100	2.48	0.191 ~ 10.5	100	3.49	0.121 ~ 18.5	100	1.83	0.124 ~ 9.46
BDE 154	93.3	2.53	ND ~ 16.5	90.9	5.85	ND ~ 49.7	73.3	0.467	ND ~ 2.01
BDE 153	86.6	1.85	ND ~ 4.72	100	14.3	0.144 ~ 115	80.0	1.45	ND ~ 7.82
BDE 183	100	5.44	1.35 ~ 11.0	100	55.6	5.13 ~ 405	93.3	9.98	ND ~ 25.1
BDE 209	100	927	82.0 ~ 7 420	100	950	148 ~ 3 240	100	542	121 ~ 2 590
\sum_8 PBDEs	100	950	112 ~ 7 460	100	1 059	182 ~ 3 290	100	563	156 ~ 2 600

1) ND: 未检出; 含量以脂重计

大气中 PBDEs 污染主要是由 BDE209 污染造成的, 这与已开展的相关研究结论一致^[3,20].

2.2 树皮中 8 种 PBDEs 空间分布特征

3 个城市各点位样品中的 \sum_8 PBDEs 含量差异较大, 含量最高的点位出现在苏州虎丘医院, \sum_8 PBDEs 含量高达 7460 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 脂重. 含量最低的为苏州渔阳山背景点, \sum_8 PBDEs 含量为 73.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 脂重.

3 个城市的背景点位样品的 \sum_8 PBDEs 含量都是该城市的最低值. 一是因为背景点都远离城市和工业区及交通要道, 如距离市区较近的南通狼山背景点距市中心有 5km, 距离市区较远的苏州渔阳山和无锡沙渚背景点距市中心超过 18km. 二是因为所选背景点为森林公园或水源地, 周边的植被通常比较茂密, 可以遮蔽很多颗粒物态的 PBDEs, 尤其是倾向吸附于颗粒物上的 BDE209^[22]. 这说明植被可以有效吸附和阻挡颗粒物中 PBDEs 的污染和扩散. 3 个城市樟树皮中与其它环境介质中的 PBDEs 浓度分布都呈现出相同的趋势: 浓度随着距离城市和工业区距离的增加而降低^[23], 这说明 PBDEs 的污染与人类活动密切相关.

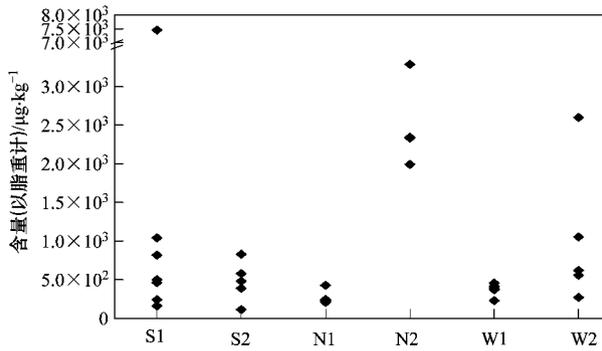
南通市的中心区和工业园区的树皮样品 \sum_8 PBDEs 含量及含量范围存在显著不同的特点, 中心区树皮样品的 \sum_8 PBDEs 含量低且含量范围集中, 而工业园区的样品 \sum_8 PBDEs 含量高且范围较分散, 工业园区样品的 \sum_8 PBDEs 平均含量远远大于中心区, 见图 4. 这与南通市的城市建设模式和产业结构有着密切的关系, 南通市的市中心区位于长江边, 面积小 (355 km^2)、城市设施集中. 沿长

江的西北和东南方向分布 2 个工业区, 与中心区没有交叉. 工业园区分布纺织、机械、电力、化工、船舶等以重工业为主的企业, 颗粒物排放来源多且集中, 而样品中 \sum_8 PBDEs 总量主要受 BDE209 含量的影响. 因此很多企业成为 PBDEs 的重要释放源.

苏州和无锡市的中心区和工业园区树皮样品的 \sum_8 PBDEs 含量变化范围较大, 见图 4. 这可能与这 2 个城市的城市规划有密切联系, 苏州和无锡市市区面积较大 (>1 500 km^2), 一些早期规划的工业园区距离老中心区不足 5 km, 随着这 2 个城市工业化和城市化的加快, 新的城市功能中心区和工业区不断向外延辐射, 城市中心区界限日益模糊, 形成工业区和城市中心区互相交叉, 使得 PBDEs 污染在城市大气中互相融合, 造成中心区和工业园区样品中的 PBDEs 含量没有显著的差异. 另外, 苏州中心区样品的 \sum_8 PBDEs 的含量变化范围宽 (161 ~ 7 460 $\mu\text{g}/\text{kg}$), 而无锡中心区的 \sum_8 PBDEs (228 ~ 457 $\mu\text{g}/\text{kg}$) 的含量变化相对集中. 说明苏州中心区某些点位样品中的 PBDEs 受工业污染源的影响较大, 而无锡中心区树皮中的 \sum_8 PBDEs 受到的是市中心区污染源和相对较恒定的工业污染源的影响.

苏州和无锡主要以新型工业化和接受先进制造业转移为特征的产业结构类型, 颗粒物的排放少, 而样品中 \sum_8 PBDEs 总量主要受倾向吸附于颗粒物的 BDE209 的影响, 因此苏州、无锡工业园区树皮样品 \sum_8 PBDEs (478 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、1 020 $\mu\text{g}/\text{kg}$) 的含量水平低于南通工业区样品的 \sum_8 PBDEs (2 980 $\mu\text{g}/\text{kg}$).

2.3 PBDEs 同族体的分布模式及来源分析



S: 苏州, N: 南通, W: 无锡, 1 和 2 分别代表中心区和工业区

图 4 苏州、南通、无锡中心区和工业区树皮中

\sum_8 PBDEs 的含量分布

Fig. 4 Concentration distribution of \sum_8 PBDEs in camphor bark samples from the center district and industrial park of Suzhou, Nantong and Wuxi

BDE209 是树皮样品中 8 种 PBDEs 中最主要的同族体,说明江苏高速发展城市中的 PBDEs 污染类型是 BDE209 污染. 这与中国使用的溴代阻燃剂 (BFRs) 主要为十溴联苯醚工业品的事实一致^[24]. BDE183 是另外 7 种 PBDEs 中丰度最高的同族体, BDE183 是八溴联苯醚产品的主要成分,因此八溴联苯醚阻燃剂在该地区存在一定程度的使用或存在释放源. 八溴产品主要用于电子产品中^[25], 电子信息产品制造企业是苏南经济高速发展城市的支柱产业之一,这很可能成为 BDE183 的潜在来源. 十溴和八溴联苯醚工业品释放到大气环境中后容易与大气颗粒物结合, 香樟树皮表层粗糙多孔, 颗粒态的十溴和八溴代联苯醚便吸附停留在多孔隙的外表皮

内而进入树皮.

BDE28、47、99、153 和 BDE154 是五溴联苯醚 (Penta-BDEs) 阻燃剂产品的主要组成成分^[26], 国际上使用最多的 2 种五溴联苯醚为 Bromkal 70-5DE 和 DE71^[27]. 商用五溴联苯醚的 BDE99 和 BDE47 是其中的主要成分, 其组成比例分别为 50% ~ 62% 和 24% ~ 38%^[28]. 图 5 比较了香樟树皮和文献报道中其它介质中这些单体之间的丰度比例^[26-29]. 香樟树皮中的 BDE154 所占比重相对较大, 平均为 20.4%, 有 82.5% 香樟树皮样品的 BDE154 丰度大于工业品中 BDE154 的丰度 (2.93%), 这可能与 BDE209 和 BDE183 降解为 BDE154 有关^[30]; BDE99 在 Penta-BDEs 中所占比重则相对较小, 这可能与 BDE-99 在自然环境中降解速率较快有关^[31]. 有研究表明, 商品化的 PBDEs 产品释放到周围环境中, 可通过光降解和微生物降解^[32], 另外, 在植物体内 PBDEs 的转化途径和降解产物与自然环境下情况不同^[33], 因此树皮中 Penta-BDEs 各单体的丰度和产品中的丰度存在一定差异^[17,18].

树皮中易挥发的 BDE28 比商用五溴联苯醚和尘土中的比例高, 而低于大气中的比例, 可见气溶胶态的低溴代联苯醚, 可以通过与树皮中树脂的溶解作用保留在树皮中^[34].

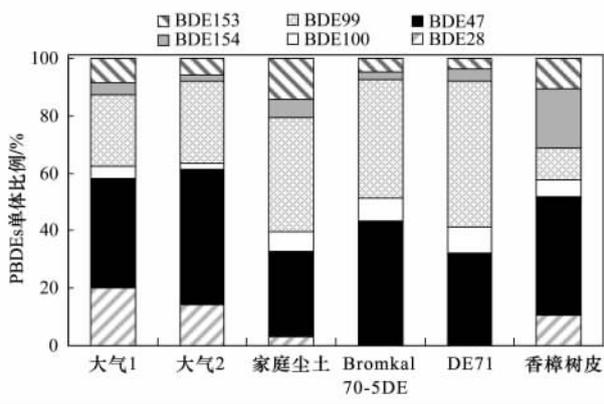
2.4 不同地区树皮中 PBDEs 的比较

目前, 国内外研究机构已经开展了一些树皮中 PBDEs 的研究. 和其它地区树皮中的 PBDEs 比较发现, 树皮中的 BDE28、47、100、99、153、154、183、209 是检出率最高的 PBDEs 单体; BDE209 是树皮中的含量最多的 PBDEs 单体, 见表 2. 苏州、南通和

表 2 其它地区的树皮中 BDE209 含量比较¹⁾ / $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$
Table 2 Comparison of BDE209 in bark from other area / $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$

采样地点	采样时间	树种	BDE209 占 \sum_8 PBDEs 比例/%	\sum_8 PBDEs 含量 (BDE209 含量)	检测 PBDEs 种类 ¹⁾	文献
苏南城市	2009 年	香樟树	89.9	835 (751)	\sum_8 PBDEs	本研究
中国 68 城市	2004 ~ 2007 年	松树、杉树、杨树、樟树等 15 种树种	37.8 ~ 88.4	0.02 ~ 48.3	\sum_8 PBDEs、17、49、66、71、85、138、189、190	[16]
北美	2000 ~ 2001 年	松树、橡树、榆树	66.00	2.3 ~ 5700	\sum_8 PBDEs、49、66、85、138、166、196、203、206、207、208	[17]
台州路桥	2006 年 7 月	松树	56.9 ~ 87.2	140 (110)	\sum_8 PBDEs	[18]
德国	2006 年	松树	88.80	1.8 (1.6)	\sum_8 PBDEs、196、197、198、201、203、204、206、207、208	[19]
韩国	2006 年	松树	80.20	8.1 (6.5)	同上	[19]
深圳	2006 年	松树	89.50	48 (43)	同上	[19]

1) \sum_8 PBDEs 为 BDE28、47、100、99、153、154、183、209; 含量以脂重计



大气1为广州白云山大气;大气2为电子垃圾拆解地大气

图5 penta-BDE在70-5DE工业品、大气、家庭尘土和树皮中的组成对比

Fig.5 Comparison of penta-BDE congener profiles in 70-5DE mixture, DE71, dust from house, atmosphere and bark

无锡香樟树皮中的PBDEs和BDE209的含量处于较高水平,鉴于研究树种及PBDEs单体种类和研究区域的不同,这方面的比较还需要进一步研究。

3 结论

(1)香樟树皮中测定的8种PBDEs中,BDE209是各单体的主要成分,其次是BDE183和BDE47。

(2)南通市工业园区香樟树皮样品的 \sum_8 PBDEs远远大于中心区样品的含量。苏州市和无锡市工业区的PBDEs释放已经影响到城市中心区域。

(3)香樟树皮中的PBDEs主要来自于颗粒物吸附,PBDEs来源主要是十溴联苯醚产品。树皮中Penta-BDEs与五溴联苯醚产品同族体单体的比例不完全一致,这与树皮的吸附作用和PBDEs的脱溴降解有关,有关五溴联苯醚产品在该地的使用情况有待进一步研究。

(4)与国内外相关研究比较,苏州,南通和无锡香樟树皮中PBDEs的含量处于较高水平。

参考文献:

[1] Hites R A. Polybrominated diphenyl ethers in the environment and in people: A meta-analysis of concentrations [J]. Environmental Science and Technology, 2004, **38**(4): 945-956.

[2] Muir D C, Backus S, Derocher A E, et al. Brominated flame retardants in polar bears (*Ursus maritimus*) from Alaska, the Canadian Arctic, East Greenland and Svalbard [J]. Environmental Science and Technology, 2006, **40**(2): 449-455.

[3] 陈来国,麦碧娴,许振成,等.广州市夏季大气中多氯联苯和多溴联苯醚的含量及组成对比[J].环境科学学报,2008,**28**(1):150-159.

[4] Ikononou M G, Rayne S, Addison R F. Exponential increases of the brominated flame retardants, polybrominated diphenyl ethers, in the Canadian Arctic from 1981 to 2000 [J]. Environmental Science and Technology, 2002, **36**(9): 1886-1892.

[5] ter Schure A F, Larsson P, Agrell C, et al. Atmospheric transport of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyl to the Baltic Sea [J]. Environmental Science and Technology, 2004, **38**(5): 1282-1287.

[6] Wilford B H, Harner T, Zhu J, et al. Passive sampling survey of polybrominated diphenyl ether flame retardants in indoor and outdoor air in Ottawa, Canada: implications for sources and exposure [J]. Environmental Science and Technology, 2004, **38**(20): 5312-5318.

[7] Harrad S, Wijesekera R, Hunter S, et al. Preliminary assessment of UK human dietary and inhalation exposure to polybrominated diphenyl ethers [J]. Environmental Science and Technology, 2004, **38**(8): 2345-2350.

[8] Shoeib M, Harner T, Ikononou M, et al. Indoor and outdoor air concentrations and phase partitioning of perfluoroalkyl sulfonamides and polybrominated diphenyl ethers [J]. Environmental Science and Technology, 2004, **38**(5): 1313-1320.

[9] Chen L G, Mai B X, Xu Z C, et al. In-and outdoor sources of polybrominated diphenyl ethers and their human inhalation exposure in Guangzhou, China [J]. Atmospheric Environment, 2008, **42**(1): 78-86.

[10] 赵玉丽,杨利民,王秋泉.植物——实时富集大气持久性有机污染物的被动采样平台[J].环境化学,2005,**24**(3):233-240.

[11] Simonich S L, Hites R A. Relationships between socioeconomic indicators and concentrations of organochlorine pesticides in tree bark [J]. Environmental Science and Technology, 1997, **31**(4): 999-1003.

[12] Clarkson P J, Larrazabal-Moya D, Staton I, et al. The use of tree bark as a passive sampler for polychlorinated dibenzo-p-dioxins and furans [J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2002, **82**(11, 12): 843-850.

[13] Meredith M L, Hites R A. Polychlorinated biphenyl accumulation in tree bark and wood growth rings [J]. Environmental Science and Technology, 1987, **21**(7): 709-712.

[14] Schulz H, Popp P, Huhn G, et al. Biomonitoring of airborne inorganic and organic pollutants by means of pine tree barks [J]. Science of the Total Environment, 1999, **232**(1-2): 49-58.

[15] Douce D S, Clench M R, Cooke M, et al. Evidence for the adsorption of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons by tree bark [J]. Journal of Chromatography A, 1997, **786**(2): 275-283.

[16] Zhao Y L, Yang L M, Wang Q Q. Modeling persistent organic pollutant (POP) partitioning between tree bark and air and its

- application to spatial monitoring of atmospheric POPs in mainland China [J]. *Environmental Science and Technology*, 2008, **42**(16): 6046-6051.
- [17] Zhu L Y, Hites R A. Brominated flame retardants in tree bark from north America [J]. *Environmental Science and Technology*, 2006, **40**(12): 3711-3716.
- [18] Wen S, Yang F, Li J G, *et al.* Polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofurans (PCDD/Fs), polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), and polychlorinated biphenyls (PCBs) monitored by tree bark in an E-waste recycling area [J]. *Chemosphere*, 2009, **74**(7): 981-987.
- [19] Qiu X H, Hites R A. Dechlorane plus and other flame retardants in tree bark from the northeastern United States [J]. *Environmental Science and Technology*, 2008, **42**(1): 31-36.
- [20] 陈多宏, 李丽萍, 毕新慧, 等. 典型电子垃圾拆解区大气中多溴联苯醚的污染[J]. *环境科学*, 2008, **29**(8): 2105-2110.
- [21] Romero H, Ihl M, Rivera A, *et al.* Rapid urban growth, land-use changes and air pollution in Santiago, Chile [J]. *Atmospheric Environment*, 1999, **33**(24): 4039-4047.
- [22] 陈来国, 麦碧娴, 许振成, 等. 多溴联苯醚在不同粒径大气颗粒物上的分布及总有机碳的影响[J]. *环境化学*, 2010, **29**(3): 363-368.
- [23] Rahman F, Langford K H, Scrimshaw M D, *et al.* Polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants [J]. *Science of the Total Environment*, 2001, **275**(1-3): 1-17.
- [24] Mai B X, Chen S J, Luo X J, *et al.* Distribution of polybrominated diphenyl ethers in sediments of the Pearl River Delta and adjacent South China Sea [J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, **39**(10): 3521-3527.
- [25] Hale R C, La Guardia M J, Harvey E, *et al.* Potential role of fire retardant-treated polyurethane foam as a source of brominated diphenyl ethers to the US environment [J]. *Chemosphere*, 2002, **46**(5): 729-735.
- [26] Sjödin A, Jakobsson E, Kierkegaard A, *et al.* Gas chromatographic identification and quantification of polybrominated diphenyl ethers in a commercial product, Bromkal 70-5DE [J]. *Journal of Chromatography A*, 1998, **822**(1): 83-89.
- [27] Reistad T, Mariussen E. A commercial mixture of the brominated flame retardant pentabrominated diphenyl ether (DE-71) induces respiratory burst in human neutrophil granulocytes in vitro [J]. *Toxicological Sciences*, 2005, **87**(1): 57-65.
- [28] 陈多宏, 毕新慧, 钟流举, 等. 典型电子垃圾拆解区大气中多溴联苯醚 (PBDEs) 的季节变化特征 [J]. *生态环境学报*, 2010, **19**(5): 1068-1072.
- [29] 黄玉妹, 陈来国, 许振成, 等. 家庭尘土中多溴联苯醚的含量及人体暴露水平初步研究 [J]. *环境科学*, 2010, **31**(1): 168-172.
- [30] Stapleton H M, Letcher R J, Baker J E. Debromination of polybrominated diphenyl ether congeners BDE 99 and BDE 183 in the intestinal tract of the common Carp [J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, **38**(4): 1054-1061.
- [31] Lei F, Huang J, Yu G, *et al.* Photochemical degradation of six polybrominated diphenyl ether congeners under ultraviolet irradiation in hexane [J]. *Chemosphere*, 2008, **71**(2): 258-267.
- [32] Kierkegaard A, Asplund L, De Wit C A, *et al.* Fate of higher brominated PBDEs in Lactating cows [J]. *Environmental Science and Technology*, 2007, **41**(2): 417-423.
- [33] 张娴, 高亚杰, 颜昌宙. 多溴联苯醚在环境中迁移转化的研究进展 [J]. *生态环境学报*, 2009, **18**(2): 761-770.
- [34] Gouin T, Harmer T. Modelling the environmental fate of the polybrominated diphenyl ethers [J]. *Environmental International*, 2003, **29**(6): 717-724.